

ÉRTEKEZÉSEK
A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF

OSZTÁLYTITKÁR.

XIII. KÖTET, XIII. SZÁM. 1883.

VIZSGÁLATOK

A LŐCSEI M. K. FŐREÁLTANODA

VEGYTANI INTÉZETÉBŐL.

D^r STEINER ANTAL

TANÁRTÓL.

(A III. osztály ülésén 1882. ápril 17-én bemutatta Than K.)

— § — Ára 10 kr. — § —

BUDAPEST, 1884.

A M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)

É R T E K E Z É S E K

a természettudományok köréből.

Első kötet. 1867—1870.

Második kötet. 1870—1871.

Harmadik kötet. 1872.

Negyedik kötet. 1873.

Ötödik kötet. 1874.

Hatodik kötet. 1875.

Hetedik kötet. 1876.

Nyolczadik kötet. 1877.

Kilencedik kötet. 1878—1879.

Tizedik kötet. 1880.

I. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből. I. Adatok a carbonylsulfid phisikai sajátságaihoz. Dr. Ilosvay Lajostól. — A budapesti világító gáz chemiai analysise. — Ugyanattól. — Egy földpát mennyiségi analysise. Loczka Józseftől. — II. Gróf Vass Samu emlékezete. Deák Farkastól. — III. A magyarországi dunaszigetek földirati csoportosulása s képződésök tényezői. Dr. Ortway Tivadartól. Egy melléklettel. — IV. Adatok a Martin-aczél tulajdonságainak ismertetéséhez. Kerpely Antaltól. — V. A víz-elvonó testek-behatásáról a kámforsavra és amidjaira. Balló Mátyástól. — VI. A vadgesztenye gyökereinek ismertetéséhez. Klein Gyulától és Szabó Ferencztől. Egy táblával. — VII. Az utóvilágításról Geissler-féle csövekben. Dr. Lengyel Bélától. — VIII. A rank-herleini és szejkai ásványvizek chemiai elemzése. Dr. Lengyel Bélától. — IX. A városligeti artézi kút hévforrásának vegyi elemzése. Than Károlytól. — X. Adatok a Mecsekhegység és dombvidéke Jurakorbeli lerakódásának ismertetéséhez. I. Stratigraphiai rész. Böckh Jánostól. — XI. Myelin és idegvelő. (Szövetteni tanulmány.) Petrik Ottótól. 16 rajzzal. — XII. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből. I. A durranó lég sűrűségének meghatározása. Kalecsinszky Sándortól. — II. A nitrosylsav néhány sójáról. Dr. Csulak Lajostól. — XIII. A magyar tengerpart szivacsfaunája. I. közlemény. Dr. Dezső Bélától. — XIV. A bábolnai meleg »Mátyás-forrás« és a szovátai »Fekete-tó« hideg sósforrás chemia elemzése. Dr. Hankó Vilmostól. — XV. Közlemények a kolozsvári egyetem élet- és körvegytani intézetéből. Dr. Ossikovszky Józseftől. I. Adalék a hyrosin és a skatol vegyi szerkezetéhez. II. Arsenkéneg mint mérég s annak szerepe törvényszéki kérdésekben. III. A tellurnak előállítása a nagyági aranytellur érczekből és a nyers tellurból. — XVI. Az ágyéki és gerinczagi dűczok többszöröségéről. Dr. Davida Leótól. Egy táblával. — XVII. Új vagy kevesbbé ismert szömöröcsőgélék. (Phalloidei novi vel minus cogniti.) Kalchbrenner

ÉRTEKEZÉSEK

A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL.

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF.

OSZTÁLYTITKÁR.

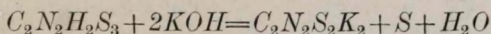
Vizsgálatok a lőcsei m. k. főreáltanoda vegytani intézetéből.

Dr. STEINER ANTAL tanártól.

(A III. osztály ülésén 1882. ápril 17-én bemutatta Than K.)

I. A persulfocycansav mennyileges átalakítása sulfocycan- kaliummá.

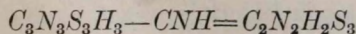
A szénélegkéneg előállításánál, a Than-féle módszer szerint, mellékterményül keletkező nagy mennyiségű persulfocycansavat, már néhány évvel ezelőtt Fleischer A.¹⁾ ismét a nevezett gáz nyerésére értékesíteni akarván, kísérletekkel foglalkozott, melyek e savnak átalakítását sulfocycanalkaliummá célozták. Kísérleteinek eredményei fölötté érdekesek, a meny-nyiben sikerült e savnak kálihydráttal való kezelésénél



egyenlet szerint, a dicycansavnak megfelelő kénvegyületet nyernie, melyet dithiocycansavnak nevezett el.

Ezen átalakulásnál azonban, mint a fölhozott egyenletből kitűnik, a persulfocycansav harmadik kénatomja a vegy-folyamatban nem vesz részt, s így nem értékesítve, mint szabad kén válik le.

Miután a persulfocycansav nem más, mint három tömecs sulfocycansav, kevesebb 1-tömecs kéksav



azon kérdést iparkodtam eldönteni, lehetséges-e a persulfocycansavat kéksavval ismét sulfocycansavvá, illetőleg — miután a szabad sulfocycansav ugyancsak ismét persulfocycansavra és kéksavra bomlik — sulfocycanalkaliummá

¹⁾ Deutsch. ch. Gesellschaft 4. 190. Annal. d. Chemie. Bd. 179. 204

$C_2N_2H_2S_3 + CNK = 3CNSK + 2CNH$ egyenlet szerint átvinni?

A végrehajtott kísérletek szerint persulfocyansav és cyanalium mennyilegesen adnak sulfocyankáliumot, mely a közönséges úton nyert sóval minden tekintetben azonos.

Az átalakulás befolyását mennyilegesen vizsgáltam oly formán, hogy tiszta borszeszből átjegecizített persulfocyansavat gyenge melegítés alatt híg cyankáliumban oldottam oly elővigyázattal, hogy utóbbit a telítési pont határánál mérőcsőből csak cseppenként adagoltam. A szabaddá lett kéksav elűzése után a keletkezett káliumsót légenysavas ezüst segítségével sulfocyanezüst alakjában lecsaptam, és megmért szűrőn 100°-nál szárítva súlyát meghatároztam. A nyert sulfocyanezüstben ellenőrzés végett a ként Carius szerint kénsavvá éle nyítottam és kénsavas baryt alakjában újra lemértem.

Az elemzési eredmények itt következnek:

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. 0,3470 gr. persulfocyansav | 1,58 gr. <i>CNSAg</i> -öt és |
| | 1,609 gr. <i>BaSO₄</i> adott. |
| 2. 0,9025 gr. » » | 3,1035 <i>CNSAg</i> -öt és |
| | 4,1983 <i>BaSO₄</i> adott. |

A kén százalékokban kifejezve:

Talált:		Számolt:	
<i>AgCNS</i>	<i>S</i> ^o / _o	<i>AgCNS</i>	<i>S</i> ^o / _o
1. 1,58	63,5	1,152	} — 64,0.
2. 3,1035	63,8	3,000	

A sulfocyanezüst mennyiségek *AgCl* jelenléte miatt nagyoknak találtattak; utóbbi az élenyítés után visszamaradt.

II. A nitroecetsavas aethyl előállítás és bomlásának terményei.

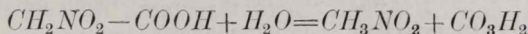
Már 1872-ben, vizsgálataim alkalmával, melyeket a fulminursavval alkatának felderítése végett eszközöltem, egyszerűen néhány kísérletet hajtottam végre, melyek a nitroecetsav előállítását czélozták. A végrehajtott kísérletek eredményeit akkor a M. T. Akadémiának benyújtottam.¹⁾ Ez eredmények oda utaltak, hogy az alkalmazott monochloreccetsavban

¹⁾ Magy. tud. akadémiai értekezések III. kötet, V-dik szám.

a chlor nem helyettesíthető a nitro csoport által a nélkül, hogy ugyanazon csoport oxydáló hajlama folytán, az eczetsav tömecse további változást ne szenvedne. Ennek következtében a keresett nitroeczetsav helyett csupán annak élenyülési termékét, oxalsavat kaptam

$CH_2Cl-COOC_2H_5 + 2KNO_2 = H_2O + COOK-COOC_2H_5 + N_2O$ egyenlet szerint.

Kevéssel utánam Kolbe tanár ugyan e reakciót hasonló célból, de kissé eltérő körülmények között tanulmányozta, és lényegében véve hasonló eredményekre jutott, mint én, t. i. hogy a nitroeczetsav keletkezésének pillanatában egyszerűbb terményekre esik szét, mint annak



egyenlet ad kifejezést.

E tapasztalatok alapján csupán amaz eljárás ígért még némi sikert, mely minden oldószert kizár, t. i. a Meyer V által követett módszer, melylyel oly fényes sikerrel hozta alkalmazásba az ezüstnitritet a vegytani synthesisben. Ő volt az első, ki a telített nitroszénhydrogenok fölfedezésével nyert szép eredmények következtében, módszerét a nitrozsírsavak előállítására is alkalmazta, de ez irányban tett kísérletei szintén eredmény nélkül maradtak.¹⁾

Mindamellett, hogy oly sokoldalú vizsgálatok tagadó eredménnyel hajtottak végre, mégis megvolt a valószínűség hogy bizonyos kedvező körülmények között lehetséges lesz a szabad zsírsavakat vagy aethervegyeiket ezüstnitrit segélyével nitrosavakká alakítani. E valószínűséget szem előtt tartva, Forcrand és Levkovitsch vegyészek majdnem egyidejűleg új kísérletekkel foglalkoztak, hogy végre valahára a sokszor keresett, s — miután még eddig egyetlen egy nitrozsírsavnak létezése biztosan nem volt constatálva — elméleti szempontból is igen érdekes nitroeczetsavnak birtokába lehessen jönni. Levkovitsch²⁾ chlorecezaether helyett az átalakulásokhoz sokkal inkább hajló jódszármazékot használt s azt száraz ezüst-

¹⁾ Annal. der Chemie und Pharmazie 171. 45. Berichte d. chem. Gesellschaft 5. 1030. és 6. 1169.

²⁾ Journal f. practische Chemie 20. 159.

nitrittel előbb víz-, később paraffinfürdőn hevíté 130^o-ra. A keletkezett termények lepárlásánál anyagokat nyert, melyek 100—180^o között forrtak. Az átalakulási termények tehát korántsem voltak egyműiek s nem is sikerült állandó forrpontú fractiót leválasztani, miért a tűzetesb vizsgálattal felhagyott.

Kedvezőbb eredményekre jött Forcrand, ¹⁾ a midőn a jódeczetaethert bromeczetaetherrel helyettesítette. Utóbbi aether, daczára annak, hogy a jód a szerves vegyekben más atómok vagy atómcsoportok irányában általában sokkal mozgékonyabb magatartást tanúsít, bizonyos átalakulásoknál mégis alkalmasabbnak mutatkozik, mint a megfelelő chlor- és jódszármazékok. Forcrand $CH_2Br - COOC_2H_5 + AgNO_2 = AgBr + CH_2NO_2 - COOC_2H_5$ egyenlet szerint olajfürdőben hevít bromeczetaethert ezüstnitrittel, s mint értekezésében mondja »az átalakulásnál, mely azonnal bekövetkezik, csekély mennyiségű allégénysav távozik el, mely tovább menő bomlásra mutat.« A tovább menő bomlás minéműségével és termékeivel azonban ő sem foglalkozik. A 151—152^o-nál párló fractio elemzése szerint a kívánt nitroeczetaether, mely azonkívül reductio útján amidoeczetsavvá mint olyannak constatataltott.

Már leírásom elején említém, hogy a nitroeczetsav hosszabb idő előtt különös érdekeltséget költött bennem, miért is Forcrand vizsgálatait ismételtém, hogy esetleg a nitroeczetsavat tanulmányom tárgyává tehessem. Előállításánál azonban eredményekre jöttem, melyek a Forcrand által közlöttektől eltérnek, s a már felemlített vizsgálattal sok tekintetben megegyeznek.

Az adott egyenlet szerint egészen száraz ezüstnitritet hoztam össze bromeczetaetherrel. Az átalakulás könnyűséggel már a vízfürdőn megyen véghez, mit a bekövetkező egyenletes gázfejlődésből ki lehet venni. A gáz, mely elébb barna színű, a levegőnek a készülékből való kiszorítása után színtelen lesz. A gázt összegyűjtöttem és vizsgálat alá vettem. A színtelen gáz a levegőn megbarnul; vassulfát oldatba vezetve, barna színnel oldódik s az oldatból melegítés által ismét kiűzhető. A gáznak egy része tehát légenyélgből áll, nem pedig allégénysavból, mint Forcrand állítja.

¹⁾ Journal f. practische Chemie 19, 487.

A vassulfátban oldhatlan gáz, barythydratban maradék nélkül oldódik, azonnal nagy mennyiségű fehér csapadékot okozván, mely a vizsgálat szerint szénsavas baryt. A gáz más része tehát szénsav.

E gázoknak keletkezése a származott nitroeczetaether élénk oxydatiójára utal, mely az átalakulás alkalmából egyidejűleg folyik le.

Ha a vízfürdőn hevítünk néhány óráig, míg az ezüstsó sárga színt nyer, a lepárlásnál csupán néhány csepp 150° — 152° -nál átmenő aethert nyerünk, a többi rész már 180° fölött forr.

Miután az átalakulás ezüstnitrit és bromeczetaether között magasabb hőnél igen gyorsan folyik le, meg lehet óvni a nitroeczetaether nagy részét a bomlástól, ha azt paraffinfürdőben legfőlebb egy óra hosszáig 120° -ra hevítjük. Az ezüst-nitrit már 130° -nál felbomlik. — A gáz fejlődése itt is élénk és folytonos, de ez úton az alkalmazott aethernek mégis egy harmadát nyerjük nitroeczetaether alakjában.

A már említett bomlási terményeken, szénsav és légeny-elegén kívül, mindig keletkezik kis mennyiségű víz, azonkívül csekély mennyiségű kellemetlen szagú folyadék, mely 70° — 90° -nál forr. Ez utóbbi légenyt nem tartalmaz, vízben oldható, s miután a jodoform reaktiót adja, valószínűleg alcoholból áll.

A nitroeczetaether lepárlása után a *AgBr* maradék aetherrel vonatott ki. A kivonat barna színű, vízben oldhatatlan testet hagyott hátra, mely vízzel mosva és szárítva leginkább 182° -nál forr. Az elemzési eredmények oxalsavas - aethylre utalnak, mely 186° jó forrásba.

0,3645 gr. anyag adott 0,6545 gr. CO_2 és 0,2435 gr. H_2O százalékokban kifejezve.

Számolt %.	Talált %.
C—49.32	48,97
H— 6.8	7,4.

Egyéb kémhatásai is oxalsavas aethylre mutatnak. Így ammonoldat, oxamidot adott. Tömör sósavban feloldódik melegítésnél, és az oldatból kihűlés után hosszú sóskasavjegeczek keletkeznek.

Ha a tiszta 151° -nál párló nitroeczetaethert fordított hűtővel ellátott edényben hevítjük, ugyanazon bomlási termé- nyeket mutatja, mint azok előbb leirattak. Folyton tartó gáz- fejlődés áll be, s néhány órai hevítés után az aether majdnem összes mennyisége oxalsavas aethylre változott át.

A nitroeczetsavas aethyl bomlásának egyszerű egyenlet- ben kifejezést adni ugyan nem sikerült; de minden kétségen kívül következik abból, hogy mind ama vizsgálatoknál, melyek a nitroeczetsav előállítását czélozták, első sorban valóban e sav képződik, mely azonnal keletkezése után a nitrocsoporthoz az eczetsav organikus maradéka iránti magatartása követke- tében már 100° alatt igen állhatatlan vegy. Állhatatlansága volt annak okozója, hogy e test előállítását czélzó kísérleteim- nél is csak bomlási termékére akadtam, valamint hogy Levko- vitsch leginkább oly testeket kapott, melyek 180° körül forrtak és lényegesen oxalsavas aethylből állottak.

Forcrand pedig, ki a nitroeczetsavat legelőször állította elő, sok tekintetben helytelen magyarázatot adott bomlásának, mint azt a lényegesebb bomlási termékeinek kimutatása által igyekeztem bebizonyítani.

A nitroeczetsavas aethyl azonban nemcsak magasabb hőnél oly kevésbé állandó vegy, hanem más testek irányában is nyilatkozik bomlékonysága oly annyira, hogy kísérleteim, melyeket végrehajtottam, említésre méltó eredmények nélkül maradtak.

III. A chlor hatásáról amidokra.

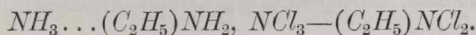
1. Trichloracetamidra.

Wurtz az összetett ammoniakvegyek feletti dolgozatá- ban ama terményekkel is ismertet meg bennünket, melyek a halogén elemek hatása folytán methyl- és aethylaminra szár- maznak. E termények közül legjobban ismeretes a dichlor- aethylamin, melynek vegyi szerkezete azonban bizonytalan volt, és hosszú ideig azon kérdést vitatták, vajjon az aethyl- amin tömecsébe lépett chlor az aethylgyökben, vagy pedig az aminmaradékban foglal helyet.

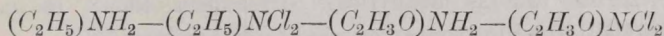
Tscherniak vizsgálatai¹⁾ voltak e kérdésben döntők,

¹⁾ Tscherniak »Deutsch. chem. Gesellschaft« 9. 143.

a mennyiben sikerült a dichloraethylaminból zinkaethyl segélyével triaethylamint nyernie. Ezzel a kérdés tehát oda van eldöntve, hogy a dichloraethylamin a chlórleány egyik derivátja, hogy az képviselőjének tekintendő a szervi vegyületek egy új osztályának, mely épen úgy származható a chlórleányból, mint az aminok az ammoniakból.



Valószínű volt, hogy a halogenok amidok irányában hasonlóan fognak viselkedni, t. i. hogy azok az amidok ammonmaradékában foglalt hydrogenatomokat fogják helyettesíteni, minek folytán vegyek származnának, melyek az amidokhoz ép oly viszonyban állanak, mint a milyen van a dichloraethylamin és az aethylamin között:



A mondott irányban tettem néhány kísérletet és a nyert eredményeket szándékom itt leírni.

A halogenok közül chlórt alkalmaztam; és hogy ezen elem hatását biztosan az ammonmaradék hydrogenatomjaira lehessen irányozni, a trichloreczetsav amidját választottam.

A trichloracetamid olvadási pontjára (138°-ra) hevített paraffinfürdőben és a megolvadt amidon át chloráramlatot vezettem. A chlór hatása így igen lassú még napfényben is, azonkívül az amid nagy része fellengítés folytán vonatik el a chlór hatásától. Sósav kevés mennyiségben távozik el, s néhány óra múlva is az amidnak csak igen kis része alakult át, mely azonkívül a változatlan anyagtól csak nehezen választható el.

Ennekutánna azon útra tértem, melyet már Cloës használt. — Szerinte nedves chlor a trichloracetamidot általa chloracetamsavnak elnevezett testté alakítja, s alkatának $CCl_3CONHCl$ képlettel ad kifejezést, mely képlet hitelességét azonban kétségbe vonják, mint azt a vegytan új szótárából — az eczetsav amidjait tárgyaló fejezetből — kivettem.

A Cloës-féle kísérleteket e szerint ismételtam, s eredményeim a leglényegesebb adatokat igazolják, másokat megcáfolják, általában azokat kiegészítik.

Ha a vizet, melylyel a trichlóracetamid leöntetett chlorral telítjük, sárga színe néhány óra múlva eltűnik. A chlor bevezetésének folytatásával gázfejlődés áll be a jegeczelemek felületén, s ennek folytán a folyadék felszínére emeltetnek. Néhány nap múlva megszűnik a gázfejlődés, a chlor sárga színe nem tűnik el többé, s a lemezes jegeczek túalakú idomokká változtak. Most leszűrjük azokat, kimossuk jól vízzel és szárítjuk papíron.

A leszűrt folyadék igen sok sósavat, de szilárd testet alig tart oldva.

A nyert testet tökéletes tisztítása végett, miután hideg vízben oldhatatlan, forró vízből, melyben nehezen oldódik, jegecztjük át; a mellett az oldatlan maradt anyag nehéz olaj alakjában ülepedik le. A test vízgőzökkel igen illékony, azért czélszerűbb azt kis mennyiségű borszeszben oldani, és ezen oldatából vízzel folytonos keverés között kiválasztani.

Aether szintén igen könnyen oldja, és ebből nagy táblás jegeczekben válik ki.

A test már 100° -nál igen illékony és könnyen fellelhető. A csövecskében 121° -nál olvad. Oldata légenysavas ezüsttel nem ad chlor reactiót.

Az elemzésnél következő adatokat nyertem:

0,2530 gr. anyag 0,737 gr. $AgCl$ adott,

0,2950 » » 0,861 » » »

0,5190 » » 0,2405 CO_2 és 0,0305 gr. H_2O adott;

százalékokban átszámítva:

	Talált %			Számolt
	I.	II.	III.	$CCl_3CONHCl$ képlet szerint
Cl—	72,0	72,1	—	72,1
C—	—	—	12,06	12,2
H—	—	—	0,62	0,5

Miután az elemzési eredmények $CCl_3CONHCl$ képletnek megfelelők, a testnek Cloës által adott összetétele e szerint helyes. Ő a testet savanyú hatása, valamint sókat képző tulajdonsága »chloracetamsavnak mondja, de alkatának és a követett nomenclaturának megfelelőbb lesz azt »trichloracetchloramid«-nak elnevezni.

A trichloracetchlóramid sűrűségét is meghatároztam gáz-állapotban Meyer V. módszere szerint, amylbenzoát gőzben, de azt találtam, hogy a higanyt észrevehetőleg megtámadja, miért is a talált sűrűség a valódinál kisebb.

Az adatok a következők:

Alkalmazott anyag = 0,0340 gr.

Az alkalmazott higany súlya 456,7 gr.

A kísérlet után visszamaradt higany súlya 349 gr.

A számításba veendő higanyoszlop magassága 10 ctm.

A gőz hőmérséke 253°.

A lég hőmérséke 11·75°C.

A légsúlymérő állása 0°-ra red. 710 mm.

Talált sűrűség
6,2

Elméleti
6,8.

Ezen adatokból következik, hogy a $CCl_3CONHCl$ képlet a trichloracetchloramid tömegsének is ad kifejezést. A chlor hatása trichloracetamidra e szerint

$CCl_3CONH_2 + Cl_2 = CCl_3CONHCl + HCl$ egyenlet értelmében történik.

Igen sajátos az a trichloracetamidchlorid magaviselete ammonoldat irányában. Cloës azt mondja: »oldata ammonban, elpárlás után előbb fehér amorph, nedves levegőn azonban jegeces lemezkékké átmenő ammonsót hagy hátra.«

A trichloracetamidchlorid ammonoldattal leöntve azonnal oldódik. Rövid idő múlva — a melegítésnél tüstént — az oldatból gáz fejlődik, melynek szaga az alchlorossavéra emlékeztet, de légenyből áll. Nem sokára lemezkék jегednek ki, az oldatban pedig salmiak van jelen.

A kijegedett test, tisztítása után, a trichloracetamid tulajdonaival bír, s ugyan így 138°C-nál olvad.

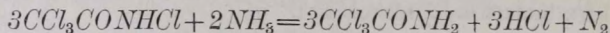
Egy légenymeghatározás kétségen kívül helyezi azt. 0,4525 gr. anyag Warrenttrapp és Will szerint 0,5865 gr. platinsalmiakot adott.

Talált %
N = 8,1

Számolt %
8, 6

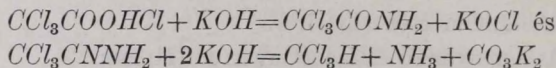
A Cloës ammonsónak tartott test, e szerint nem más mint trichlóracetamid.

Trichloracetchlóramid és ammonból csak úgy keletkezhett ismét trichlóracetamid, hogy ha az amincsoportba lépett chloratom ammonra úgy hat be, mint a szabad chlor, t. i. hogy azt légenyre és hydrogénre bontja.



egyenlet a végeredménynek ad kifejezést.

Még különösebben viselkedik a trichloracetchloramid *KOH* irányában. Az ammonnal szerzett tapasztalás után a következő átalakulás volt várható:



de sajátságos! e bomlási terményekből, hosszabb idei főzés után is, legfőlebb nyomok voltak találhatóak, sőt a kalilúgos oldatnak sával való telítése után a trichlóracetchlóramid változatlanul ismét kiválik. A trichloracetchloramid e magatartása arra mutat, hogy lúgokkal állandó vegyeket, sókat képes adni, s sikerült is káliumsóját tisztán nyernem, az által, hogy a test alcoholicus oldatát, borszeszben oldott kálihydráttal telítettem, és az oldatból a söt aether segítségével lecsaptam. Szép tüllakú jegeczekben kapni azt, ha borszeszes oldata lassan párolog el.

Az elemzés arra mutat, hogy e só $CCl_3CONClK$ képlettel bír.

0, 799 gr. só ugyanis adott 0,2830 gr. K_2SO_4 , vagyis

Talált %	Számolt %
K—15,8	16,5.

E káliumsó száraz állapotban már 100^0 alatt hevesen bomlik fel és chlórkaliumot hagy vissza.

Hogy még bővebb fölvilágosítást nyerjek az *NHCl* maradékban foglalt chlór magaviselete fölött, néhány kísérletet hajtottam végre, melyek által a chlórt atomcsoportok által igyekeztem pótolni. E kísérletekről, miután pozitív eredmények nélkül maradtak, röviden akarok csak emlékezni.

És pedig igyekeztem a diacetamidnak megfelelő amidot nyerni trichloracetchloramid és higanyacetamidból alcohol oldatban. Azonban ismét csak trichloracetamidot kaptam,

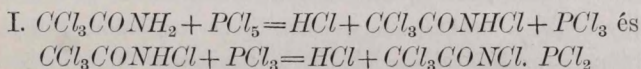
azonkívül higanychloridot, salmiakot, néhány csepp nehéz olajat és eczetaethert.

Ép oly kevésbé sikerült a chlort zinkaethyl segélyével helyettesíteni. Az aetherben oldott anyagok egymásra hevesen hatnak, világító lánggal égő gáz fejlődése közben. A hatás megszűnte után a maradékot vízzel leöntöttem és aetherrel kivontam; a kivonatban ismét csak trichloracetamid volt jelen.

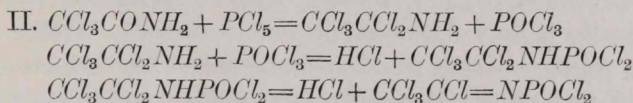
Aethylamin és trichloracetchloramid adnak sósavas aethylamint, chloroformot és szénszavas aethylamint. Mind e reakcióknál a trichloracetchloramid légenyéhez kötött chlor úgy hat, mint szabad állapotban lévő chlor, és ez oka annak, hogy mindenkor trichloracetamid képezetik vissza.

A trichloracetchloramidot felhasználtam még, hogy egy vegyület kétes alkata fölött adhassak fölvilágosítást, melyet Wallach »a phosphorpentachlorid hatásáról amidokra« címzett vizsgálatainál nyert.¹⁾

Wallach szerint phosphorpentachlorid és trichloracetamidból C_2Cl_6ONP alkotású test származik, mely 259°-nál forr és 78—81°-nál olvad. E különös alkotású testnek keletkezését a következő egyenletek által magyarázza:



vagy:



az első esetben a phosphorpentachlorid trichloracetamidra úgy hatna, mint $PCl_3 + Cl_2$, a másokban pedig rendes hatásmódot tanusítana. A mint az első vagy pedig a másik eset szerint fogjuk föl a phosphorpentachlorid hatását, mindkettő szerint ugyanaz az empiricus összetételű test keletkezik, melynek szerkezete azonban különbözni fog a phosphorpentachlorid e kétféle hatása szerint. Wallach e kérdést nem döntheti el, de elfogadhatóbbnak véle a második egyenletet, és ezzel a testnek $CCl_3CCl = NPOCl_2$ képlet szerinti összetételét.

¹⁾ Wallach. Annal. d. Chemie u. Pharm. 184. 26.

Miután azon test, melynek az első egyenlet szerint trichloracetamid és phosphorpentachloridból első sorban kellene származnia, a trichloracetchloramidban, rendelkezésemre állott, iparkodtam e kérdést eldönteni, és a Wallach által nyert testnek alkatát kétségen kívül helyezni. Phosphorpentachlorid igen hevesen hat trichloracetchloramidra sósav és szabad chlor fejlődése között. A lepárlásnál az összes mennyiség 120—165° közt párolog át és a legmagasabb forrponttal bíró folyadék sem szilárdul meg. A részletes lepárlásnál állandó forrpontú folyadékot nem nyertem, miért is a közelebbi vizsgálatot elejtettem.

De a termények forrpontjai már eldöntik a kérdést s mutatják, hogy a Wallach-féle test ez úton nem keletkezett. Ezek szerint a Wallach-féle interpretatio csakis a második adott egyenletre vonatkozhatik, és ezzel a C_2Cl_6ONP alkotású test constitutiója $CCl_3CCl=NPOCl_2$ szerint megállapíthattnak tekintendő.

2. A chlor hatása acetamidra.

Acetamid vízoldatban, eczetsav és salmiakra bomlik chlór jelenlétében. Ha azonban chlór, paraffinfürdőben olvadási pontjára hevített acetamidra hat be, akkor az tökéletesen elnyeletik, a nélkül, hogy sósav lenne szabaddá. Folytatva a chlór bevezetésével, az olvadt tömeg lassan fehér jegeczes tömeggé mered meg. — E tömeg vízben és borszeszben könnyen oldható, és ezen oldószerekből ismét jegeczedik. Aether csak egy részét oldja, míg másika oldatlan marad. Az aetherben oldható rész vízből átjegeczítve szép táblás kristályokat képez, melyek kénsav fölött száríttattak és elemeztettek

0,3845 gr. anyag 0,5736 gr. $AgCl$ adott

0,4705 » » 0,7126 » » »

százalékokra átszámítva.

Talált %
 Cl —372—374.

Számolt $CH_3CONHCl$ szerint
37.97.

Az aether által fölvett test e szerint a trichloracetchloramid megfelelő acetchloramid.

Az aetherben oldhatatlan maradék, vízből vagy borszeszből

átjegecztíve, hosszú túialakú jegeczeket képez, melyek erős savas hatással és ízzel bírnak, és légenysavas ezüsttel chlor reactiót adnak. A chlórezüst csapadékról szűrt folyadék bepárlásánál jegeczest tömeget hágy vissza, mely az acetamid szagával és tulajdonságaival bír.

E test általában a sósavas acetamid sajátságait mutatja minden tekintetben. A belőle nyert $AgCl$ mennyisége szintén ezen vegyre mutat:

0,475 gr. anyag 0,715 gr. $AgCl$ adott.

Talált $Cl\%$ 37,22. számolt $Cl\%$ 37,1.

Az acetchloramid 107—108°-nál olvad es sok tekintetben a trichloracetchloramiddal megegyezik. Vízzel illó, s száraz állapotban már 100 alatt fellengül. Ammonnal csakhamar légeny-fejlődés alatt acetamidot ad. Kálihydrat csak lassan bontja azt ammon-fejlődés közben, valószínű, hogy itt is állandó káliumsó keletkezik. A chlort más atomcsoportok által nem lehet helyettesíteni, az eredmény mindig acetamid visszaképzésében áll.

Az itt leírt kísérleteket még a múlt évben végeztem be, és épen eredményeim összeállításával foglalkoztam, a midőn Hofmann tanár vizsgálata, mely a halogen elemek, de különösen a brom hatásával acetamidra foglalkozik, a »Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft« XV. köt. 407. l.-ban jelent meg.

Hofmann tanár munkája a szokott példás szabatossággal és oly annyira kimerítően van végrehajtva, hogy nem szándékom e tárgygyal itt tovább foglalkozni. Eredményeim, mi az acetchlóramidot illeti, megegyezők Hofmann t. úréval minden tekintetben, csak az olvadási pont tér el néhány fokkal. Találtam 107—108°, Hofmann 110°.

Különös, hogy a chlor az acetamidban s a trichloracetamidban nem képes úgy mint a brom mindkét hydrogenatumot az NH_2 -ben helyettesíteni, mi ugyan csak az acetamidra nézve van kimutatva. Ennek oka valószínűleg azon anyag hiányában lesz keresendő, mely a keletkezett sósavat erőlyesen képes lekötni, t. i. a kálihydrat, melynek közvetítésével származik brom és acetamidból az acetdibromamid, mely a bromlényegnek valódi származéka.

3. A chlor hatása egyéb amidokra.

A chlór hatását azonkívül még trichlorstejsavamidra vizsgáltam víz jelenlétében, de az amidnak legkisebb változását sem bírtam észlelni.

Oxamid chlór által víz jelenlétében lassan sóskasav és salmiak képzése közt bontatik fel.

Adatok a must és bor elemzéséhez.

Dr. ULBRICHT R.-tól.

Tiszta almasav előállítása.

Az »Archiv für Pharmacie 6. k. 110. lap.« (Chem. Centralbl. 1875. 194). *F. A. Harsten* előadja az almasavas ólomnak meleg híg eczetsavban való oldhatóságát, és ezen oldhatóságánál fogva ajánlja az almasavnak a sóskasavtól, citromsavtól és borsavtól való elválasztását, valamint az almasavnak tisztítását.

Én azt találtam, hogy kis mértékben a borsavas ólom is oldható híg eczetsavban és a *Hartsen*-féle elválasztási módszer mennyileges elemzésekre nem alkalmazható.

A *tiszta* almasav előállítására az eczetsavas ammonium legalább is oly jól alkalmazható, mint az eczetsav. — E sónak tömény oldatába adva az almasavas ólmot, s felmelegítve, az könnyen feloldódik. A forró oldat dekantálás vagy szűrlés által deríthető. Hosszabb állás után (ca 24 óra) megkezdődik a jegeszedés. Ha a folyadék most többször erősen megkevertetik, akkor a kiválás tetemesen fokoztatik. A fényes, fehér, vízben eloszlott atlaszfényt mutató csapadék vízzel könnyen tisztára kimosható.

Kénkönenynyel (Zeitschr. f. anal. Chemie 1881. 519) megbontva, a színtelen szűrletnek gyors befőzése és elpárologtatása által a tiszta savnak épen oly színtelen tömény oldatát szolgáltatja.

Az almasavas ólomtól elválasztott színes folyadék többször alkalmazható új mennyiségű almasavas ólom feloldására.

A víz alatt megömlesztett ólomsó is könnyen feloldódik forró ecetsavas ammoniumban.

Az oxalsavnak elválasztása borsav-, citromsav-, alma-sav- és borostyánsartól szénsavas cobalt által.

Előzetes közlemény.

Tudomás szerint a normális oxalsavas cobalt vízben és víztartalmú oxalsav-oldatban majdnem oldhatatlan test. Azt gondoltam, hogy ezen viselkedés, az oxalsavnak, a növényországban előforduló többi szerves savaktól való elválasztását lehetővé teszi. Az oxalsavas mésznek az alkáli tartrátok- és citrátok-oldataiban való oldhatóságánál fogva, talán a szénsavas cobalttal való elválasztás értékes volna.

Az oxalsavnak finom állapotban kell jelen lenni. Megkötésére valószínűleg a cobaltnak minden szénsavsója alkalmas; — én, forrón s főlöselegben alkalmazott légenysavas cobaltnak szénsavas káliummal való kiválasztott őszi barackvirág vörös színű és a forró szűrletből fölös szénsavas káliummal kicsapott ibolyakék-színű praeparatot alkalmaztam. Az utóbbiból ca 0.5 g. kb. 0.5 g. kevés vízben oldott oxalsavval szétdőrsölve, azonnal rózsaszínt kapott s színtelen szűrletet adott.

Egy grm jegecedett oxalsavhydrat 20° vízzel oldatott s az oldathoz 1 grm vörös bazikus szénsavas cobalt, 30° vízzel finoman szétdőrsölve, adatott hozzá. Csekély pezsgés mutatkozott. 15 percz múlva szürléztetett.

Az erősen savanyú rózsaszínű szűrlet chlorcalcium- és fölös ammoniakkal csekély, de voluminosus csapadékot adott, mely chlorcalciumban nem, de sósavban oldódott, ammoniakkal való főzés után ismét az előbbi alakban előállott és ecetsavban nem oldódott. Alkatáról következtetve nem tartom oxalsavas mésznek. A legközelebbi kísérletnél, az oxalsavoldat a cobaltsó hozzáadása előtt és után felmelegítettett. A szűrlet valamivel erősebb színű volt és a főzött oldatból chlorcalcium, ammoniak- és ecetsavval nyert csapadék igen kevés, de ismét pelyhes, kocsonyás volt.

1 grm oxalsav és 1 grm borsav, mint előbb kezeltettek. A szűrlet főtömege chlorammonium, chlorcalcium és ammo-

niak hozzáadása által előbb tiszta marad, lassanként zavarodott és eczetsav hozzáadásakor is igen csekély pornemű csapadéktól zavaros maradt. A szűrlet már 5^o-ában nagymennyiségű borsav volt kimutatható.

Oxal-, bor- és citromsavból egy-egy grm az előbbi szerint kezeltetett. A szűrlet valószínűleg azért, mert az oxalsavas calcium citromsavas ammoniumban oldható, chlorcalcium, ammoniak és eczetsav hozzáadásakor teljesen tiszta maradt, e folyadékban csak körülbelől 1^o oxalsavas ammonium idézett elő állandó csapadékot.

Jelenlegi kísérleteim bizonyítják a fönt említett szervi savaknak egymástóli mennyileges elválaszthatóságát.

Fentartom magamnak ezen elválasztási mód kiképezését, a borsav-, almasav-, borostyánsav-, citromsav-, oxalsav-, cser-sav- és phosphorsavnak minőleges s mennyileges meghatározása czéljából, úgy mint e savaknak a szénsavas cobalthoz való viszonyra vonatkozó tanulmányozást.

Károlytól. Három táblával. — XVIII. Az associált szemmozgások idegmechanismusról. Dr. H ö g y e s E n d r é t ő l. I. közlemény. 2 könyomatú és 3 egyszerű nyomatú táblával. (Bevezetés. I. rész. A fej- és testmozgásokat kísérő associált szemmozgások tünetényei emlősöknél és az embereknél.)

Tizenegyedik kötet. 1881.

I. Az associált szemmozgások idegmechanismusról. 2 fametszettel. (Második közlemény. II. rész. Az idegrendszer egyes részeinek befolyásáról az önkénytelen associált szemmozgásokra.) Dr. H ö g y e s E n d r é t ő l. — II. A Frusca-gora aquitaniai flórája. 4 táblával. Dr. S t a u b M ó r i e z t ő l. — III. A pinguicula és utricularia sejtmagjaiban előforduló krystalloidokról (Egy táblával.) K l e i n G y u l á t ő l. — IV. Vegyerélytani vizsgálatok. (II. értekezés.) Dr. T h a n K á r o l y t ő l. Egy tábla kőrajzzal. — V. Újabb tanulmányok a kámforcsoport köréből. B a l l ó M á t y á s t ő l. — VI. A homorodi vasas savanyúvíz-források chemiai elemzése. Dr. S o l y m o s i L a j o s t ő l. — VII. A solymosi hideg savanyú ásványvíz chemiai elemzése. Dr. H a n k ó V i l m o s t ő l. — VIII. Önműködő higanylégszivattyú. S c h u l l e r A l a j o s t ő l. Egy rajzzal. — IX. Adatok a Mecsekhegység és dombvidéke jurakorbeli lerakódásainak ismeretéhez. (II. Palaeontologiai rész.) B ö c k h J á n o s t ő l. 10 tábla rajzzal. — X. A carludovica és a canna gummijáratáról. S z a b ó F e r e n c z t ő l. Egy táblával. — XI. Budapest főváros ivóvizei egészségi szempontból s néhány ásványvíz elemzése. B a l l ó M á t y á s t ő l. — XII. Emlékezésed William Stephen Atkinson külső cag felett. Dr. D u k a T i v a d a r t ő l. — XIII. Adatok a harántcsikú izmok szerkezete- és idegvégződéséhez. (Székfoglaló értekezés.) — T h a n h o f f e r L a j o s t ő l. Egy 4-es rétű tábla rajzzal. — XIV. A mohai (fehérmegyei) Ágnes-forrás vegyelemzése. Dr. L e n g y e l B é l á t ő l. — XV. Egy újabb szerkezetű, vízszivattyúval combinált higany-légszivattyúról. Dr. L e n g y e l B é l á t ő l. Egy tábla rajzzal. — XVI. Az elzöldült szarkaláb mint morphologiai utmutató. B o r b á s V i n c z é t ő l. Egy tábla rajzzal. — XVII. A víznek képződési melegéről. S c h u l l e r A l a j o s t ő l. — XVIII. Békésvármegye flórája. Dr. B o r b á s V i n c z é t ő l. — XIX. Rendhagyó köögombák. H a z s l i n s z k y F r i g y e s t ő l. Rajzokkal. — XX. Dolgozatok a k. m. tud. egyetem élettani intézetéből. K ö z l i J e n d r á s s i k J e n ő. (I. Adatok a szűrődés tanához. Regéczy Nagy Imre tr. tanársegédétől. II. A gyomor hámsejtjeiről. Ballagi János tr. élettani gyakornoktól. III. Adatok a zsírfelszívódáshoz a gyomorban. Mátrai Gábor orvostanhallgatótól. IV. A zsírok átszivárgásáról, nevezetesen az epe befolyása alatt. Hutya Ferencz orvostanhallgatótól. (Rajzokkal.) — XXI. — Emlékezésed. Kenessey Albert felett. Galgóczy Károlytól. — XXII. A tudományok haladásának befolyása a selmeczvidéki bányaművelésre. Péch Antaltól. — XXIII. Vegyerélytani vizsgálatok. A calorimetrikus mérések adatainak összehasonlításáról. T h a n K á r o l y t ő l. — XXIV. Közlemények a m. kir. egyetem vegytani laboratoriumából. Bemutatta T h a n K á r o l y. (I. A borkősav száraz lepárlási terményeiről. Liebermann Leótól. II. Adatok a Carbonylsulfid physikai sajátságaihoz s tiszta Carbonylsulfid előállítása. 2-ik közlemény. Hosszay Lajostól.) — XXV. Közlemények az állatorvosi tanintézet vegytani laboratoriumából. Liebermann Leótól. (I. A kénssav kimutatása a borban és más folyadékokban. II. Egy készülék könnyen olvadó fémek és öntvények olvadási pontjának meghatározására.) Egy rajzzal. — XXVI. A hydrogen hyperoxyd képződése égés közben. II. Válasz a víz képződési melegének ügyében. S c h u l l e r A l a j o s t ő l.

Tizenkettedik kötet. 1882.

I. Baryt és Cerussit Telekesről, Borsodmegyében. (Négy könyomatú táblával. Schmidt Sándor múz. örsegedtől. — II. Kristálytani és optikai vizsgálatok) az Aranyhegyi Amphibolon. (Egy képtáblával.) Franz en au Á g o s t o n m é g y e t e m i tanársegedtől. — III. Értekezések a Miomechanika köréből. Jendrássik Jenő től. IV. Helyreigazító észrevételek Thanhoffer Lajos úrnak e czimű székfoglaló értekezéséhez: Adatok a harántcsikú izmok szerkezete és idegvégződéséhez s Jendrássik Jenő től. — V. A Vampyrella fejlődése és rendszertani állása. (Képtáblával.) Klein Gyulától. — VI. Az Aquilegiák rendszere és földrajzi elterjedése. (Systema et area Aquilegiarum geographica.) Dr. Borbás Vinczétől. — VII. A szénkönyvek égése chlorgázban. P. Kiss Károlytól. — VIII. Adatok a növények, különösen az Euphorbiceák tejnedvének ismeretéhez. (Két táblával.) Dietz Sándortól. — IX. Helyreigazító észrevételek Jendrássik Jenő úr »Helyreigazító« czimű »Észrevételeire« Thanhoffer Lajostól. — X. Adatok a Cestodák ismeretéhez, a Solenophorus Megalocephaluson megejtett vizsgálatok alapján. 17 ábrával. (A heidelbergi egyetem állattani intézetéből.) Dr. Roboz Zoltántól.

Tizenharmadik kötet. 1883.

I. A Clavulina Szabói-rétegek az Euganeák és a tengeri alpok területén és a krétakori Scaglia az Euganeákban. Hantken Miksától, 4 táblával. — 2. Az Eremocoris-fajok magánrajza. Horváth Gézától, 2 táblával. — 3. A modern zoologia szempontjai és céljai. Székfoglaló. Kriesch Jánostól. — 4. A rovarok dimorphismusa. Horváth Gézától, 1 tábla rajzzal. — 5. A parádi timsós, ilonavölgyi timsós, és a Clarisse-forrás vizének vegyelemzése. Lengyel Bélától. — 6. A Sibrai (Sivabradai) fürdő ásványvizének vegyelemzése. Scherfel Aureltől. — 7. Dolgozatok a k. m. Egyetem élettani intézetéből (III. füzet), Közli Jendrássik Jenő. a) A folyadékok áramlása hajszálcsövekben, 5 ábrával. b) Adatok a fehérynye-oldatok átszivárgásához. Regéczy Nagy Imrétől. — 8. Új vagy kevésbé ismert Hasgombák. Kalchbrenner Károlytól, 5 táblával. — 9. Az állatország rendszeres osztályozása, különös tekintettel az újabb állattani rendszerekre. Margó Tivadartól, 1 rajzolt táblával. — 10. A cze-métei ásványviz vegytani elemzése. Scherfel Aureltől. — 11. Hymenoptera nova europea et exotica ab Alexandro Mocsáry. — 12. Hunyadmegye ásványvizei. Hankó Vilmostól.

Tizennegyedik kötet. 1884.

1. Egy tömegesen tenyésztő légyfaj az Alsó-Duna mellékéről. Tömösváry Ödöntől, 3 tábla rajzzal.